(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



- | 1886 | 1876 | 1876 | 1876 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 | 1877 |

(43) 国際公開日 2005 年9 月29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2005/091027 A1

(51) 国際特許分類⁷: G02B 6/12, C08G 59/68

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003418

(22) 国際出願日: 2005年2月23日(23.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-084283 2004年3月23日(23.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東 京都中央区築地五丁目 6番 1 0号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇高 友広

(UTAKA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 高瀬英明 (TAKASE, Hideaki) [JP/JP]; 〒1048410東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 江利山 祐一 (ERIYAMA, Yuuichi) [JP/JP]; 〒1048410東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).

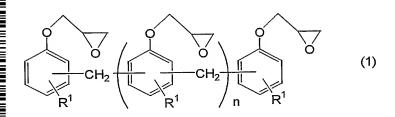
(74) 代理人: 衡田 直行 (HIRATA, Naoyuki); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋二丁目 8 番 5 号 多幸ビル九段 4 階 衡田国際特許事務所 Tokyo (JP).

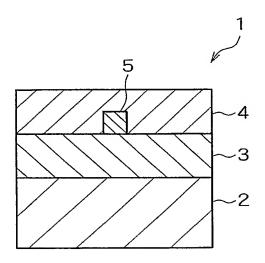
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

/続葉有/

(54) Title: PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL WAVEGUIDE FORMATION AND OPTICAL WAVEGUIDE

(54) 発明の名称: 光導波路形成用感光性樹脂組成物および光導波路





(57) Abstract: A photosensitive resin composition for optical waveguide formation which comprises (A) a novolak epoxy resin and (B) a photo-acid generator. The composition is used as, e.g., a material for a core part (5) of an optical waveguide (1). The ingredient (A) in the composition is represented by, e.g., the following general formula (1): (wherein \mathbb{R}^1 represents hydrogen or \mathbb{C}_{1-12} alkyl or aralkyl; and n is an integer of 0 to 10). The composition is excellent in suitability for patterning in curing, etc. and gives a cured resin excellent in heat resistance, transmission characteristics, long-term reliability, etc. in the optical waveguide formed.

(57) 要約: (A) ノボラック型エポキシ樹脂、および(B) 光酸発生剤を含有する光導波路形成用感光性樹脂組成物。該組成物は、光導波路1のコア部5等の材料として用いられる。該組成物中の成分(A)は、下記一般式(1)等で表される。(式中、R¹は水素原子または炭素数1~12のアルキル基またはアラルキル基を表す。nは、0~10の整数を表す。)該組成物は、硬化時のパターニング性等に優れ、かつ、光導波路を形成したときに優れた耐熱性、伝送特性、長期信頼性等を有する。

WO 2005/091027 A1

WO 2005/091027 A1

SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

─ 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

光導波路形成用感光性樹脂組成物および光導波路

5 技術分野

本発明は、光通信分野や光情報処理分野で用いられる 光回路の構成部品である光導波路を形成するための感光性樹脂組成物、および該組成物を用いて作製される主にマルチモード用の光導波路に関する。

10 背景技術

15

20

25

マルチメディア時代を迎え、光通信システムやコンピュータにおける情報処理の大容量化及び高速化の要求から、光を伝送媒体とする伝送システムが、公衆通信網、LAN (ローカルエリアネットワーク)、FA (ファクトリーオートメーション)、コンピュータ間のインターコネクト、家庭内配線等に使用されつつある。

かかる伝送システムを構成する要素の中で、光導波路は、映画や動画等の大容量の情報伝達や光コンピュータ等を実現するための光デバイスや、 光電集積回路(OEIC)や、光集積回路(光IC)等における基本構成 要素である。そして、光導波路は、大量の需要があることから鋭意研究される一方、特に高性能で、低コストの製品が求められている。

光導波路としては、従来、石英系光導波路やポリマー系光導波路が知られている。

このうち、石英系光導波路は、伝送損失が低いという利点を有するものの、高温でのガラス化工程(1,200℃以上)やエッチング処理を必要とするなど、工程の数が多く、製造の効率化が困難である。

一方、ポリマー系光導波路は、加工のし易さや材料設計の幅広さ等の利

点を有することから、将来的に有望視され、ポリメチルメタクリレート等 の汎用の材料に加えて、より優れた物性を有するものが種々開発されてい る。

例えば、近年、エポキシ樹脂を含む感光性組成物を用いて、位置合わせ 5 精度等に優れた光導波路を作製する技術が提案されている。

例えば、コアと、該コアを囲み該コアよりも低屈折率のクラッドとを少なくとも有する光導波路において、前記コアは、エポキシ環を有するモノマーあるいはオリゴマー(例えば、特定の化学式を有するエポキシ系UVモノマー)と、重合開始剤の混合物を光硬化または熱硬化したものである光導波路が、提案されている(特開平8-271746号公報参照)。

この光導波路は、特に単一モード用光導波路であって、数 μ m オーダー 以下の位置合わせ精度で他の光部品と容易にかつ低損失で光結合が可能で ある。

10

20

25

また、内部を光信号が伝搬し得る光導波路を形成するための材料であって、オキセタン環を有する第1の化合物と、連鎖反応による重合を開始させ得る第2の化合物(具体的にはカチオン重合開始剤)と、オキシラン環を有する第3の化合物(例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のグリシジル型エポキシ樹脂)とを含む、エネルギービームで硬化される光導波路用材料が、提案されている(特開2000-356720号公報参照)。

この光導波路用材料によれば、連鎖反応を迅速に進行させることができ、 架橋密度の高い、耐溶剤性に優れたポリマーを得ることができる。

なお、エポキシ樹脂は、光モジュールの封止材としても用いられている。 例えば、ベース基板に搭載した発光素子等の複数の光学部品間の光路を 光透過性樹脂でプリコートして形成する工程と、ノボラック型エポキシ樹 脂等の中から選ばれたエポキシ当量160~250g/eqのエポキシ樹 脂と無機質充填材と光酸発生剤とを必須成分とする光硬化性樹脂で前記光 路の上を覆う工程等を含む光モジュールの製造方法が提案されている (特 開平9-243870号公報参照)。

発明の開示

15

5 上述のように、従来、特定のエポキシ樹脂等を用いたポリマー系光導波 路が提案されている。

しかし、ポリマー系光導波路の高性能化に伴い、パターニング性等の物性に加えて、耐熱性、伝送特性、長期信頼性等についても格段に優れているポリマー系光導波路が求められている。

10 そこで、本発明は、パターニング性、耐熱性、伝送特性、長期信頼性の 全てに優れたポリマー系光導波路、および該光導波路を形成し得る感光性 樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のエポキシ樹脂を用いれば、目的とする光導波路を作製することができることを 見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の光導波路形成用感光性樹脂組成物は、(A)ノボラック型エポキシ樹脂、および(B)光酸発生剤を含有することを特徴とする。前記成分(A)のエポキシ当量は、好ましくは50~1,000g/e

qである。

20 前記樹脂組成物は、硬化時において、好ましくは1.55以上の屈折率 (n_D²⁵) を有する。

前記樹脂組成物は、硬化時において、好ましくは100℃以上のガラス 転移温度 (Tg) を有する。

前記成分(A)の好ましい一例として、下記一般式(1)~(3)のい 25 ずれか: WO 2005/091027 4 PCT/JP2005/003418

$$CH_{2} \xrightarrow{0} CH_{2} \xrightarrow{0} n \xrightarrow{R^{1}} (1)$$

(式中、 R^1 は水素原子または炭素数 $1\sim 1$ 2 のアルキル基またはアラルキル基を表す。n は、 $0\sim 1$ 0 の整数を表す。)

5

(式中、 R^2 および R^3 は、各々独立して、水素原子または炭素数 $1\sim 12$ 10 のアルキル基またはアラルキル基を表す。 n は、 $0\sim 10$ の整数を表す。)

WO 2005/091027 5 PCT/JP2005/003418

$$H_{3}C$$
 CH_{2}
 $H_{3}C$
 CH_{3}
 $H_{3}C$
 CH_{3}
 $H_{3}C$
 CH_{3}
 $H_{3}C$
 CH_{3}
 CH_{4}
 CH_{5}
 C

(式中、 R^4 および R^5 は、各々独立して、水素原子または炭素数 $1\sim 12$ のアルキル基またはアラルキル基を表す。nは、 $0\sim 10$ の整数を表す。)

5

10

15

で表されるノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

本発明の光導波路は、下部クラッド層と、コア部と、上部クラッド層と を含む光導波路であって、前記下部クラッド層、前記コア部および前記上 部クラッド層の少なくとも一つが、上述の樹脂組成物の硬化物であること を特徴とする。

本発明の樹脂組成物は、硬化時のパターニング性、塗工性、硬化性に優れ、かつ、光導波路を形成したときに、光導波路として用いるのに適する高い屈折率を有するとともに、耐熱性、伝送特性(低い導波路損失)、長期信頼性等に優れるため、光導波路形成用材料として好適に用いることができる。

また、本発明の樹脂組成物によれば、溶剤を用いずにスピンコート法で 塗布した後、フォトマスクを介してパターニングすることができ、また、 露光後のポストベイクが不要であるため、光導波路の製造効率を向上させ ることができる。 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の光導波路形成用樹脂組成物を用いて作製された光導 波路の一例を示す断面図である。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の光導波路形成用感光性樹脂組成物は、(A)ノボラック型エポキシ樹脂、および(B)光酸発生剤を含有するものである。ここで、(A)成分の構成単位の繰返し単位数は、好ましくは、2~12である。

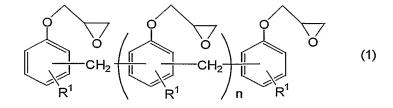
10 本発明の樹脂組成物の好適な一例は、以下に説明する成分(A)および(B)を構成成分として含むものである。但し、任意成分として以下に説明する成分(C)を含むことができる。

なお、本明細書中において、「樹脂組成物」の語は、硬化前の形態と、硬化後の形態の両方を包含する概念を有するものである。

15

[成分(A)]

本発明の樹脂組成物を構成する成分(A)の好適な一例は、下記一般式(1)~(3)のいずれかで表されるノボラック型エポキシ樹脂である。



20

(式中、 R^1 は水素原子または炭素数 $1 \sim 1$ 2 のアルキル基またはアラルキル基を表す。n は、 $0 \sim 1$ 0 の整数を表す。)

5 (式中、 R^2 および R^3 は、各々独立して、水素原子または炭素数 $1\sim 1\ 2$ のアルキル基またはアラルキル基を表す。 n は、 $0\sim 1\ 0$ の整数を表す。)

$$H_3C$$
 CH_2
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 CH_3

10

(式中、 R^4 および R^5 は、各々独立して、水素原子または炭素数 $1\sim 12$ のアルキル基またはアラルキル基を表す。nは、 $0\sim 10$ の整数を表す。)

前記式(1)および(2)中のR1~R5は、各々、水素原子または炭素

数1~12のアルキル基またはアラルキル基、好ましくは水素原子または 炭素数1~8のアルキル基、より好ましくは水素原子である。炭素数が1 2を超えると、硬化物のガラス転移温度が低下し、導波路の耐熱性などに 問題を生ずるおそれがある。

なお、一般式(1)において、R¹が水素原子である場合のエポキシ樹脂は、フェノールノボラック型エポキシ樹脂と称される。また、R¹がメチル基である場合のエポキシ樹脂は、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂と称される。一般式(2)、(3)で示されるエポキシ樹脂は、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂と称される。

一般式(1)~(3)中のnは、0~10、好ましくは0~8である。 nが10を超えると、樹脂組成物の粘度が大きくなり、取り扱いや塗工性 に不都合が生じ得る。

15

本発明では、一般式(1)~(3)に示すように、化合物の化学構造上 20 の構成単位の繰返し単位数が少なくとも2つ(好ましくは2~12)であるオリゴマーまたはポリマーを用いることが必要である。構成単位の繰返し単位数が1つである化合物(エポキシ系モノマー)を用いた場合には、硬化収縮が大きくなり、様々な環境下で導波路を使用した場合に、導波路と基板の間、あるいは導波路を構成する各層の間で界面剥離が起こり、信 25 頼性が低下するおそれがある。

一般式(1)で示されるノボラック型エポキシ樹脂の市販品の例として

は、エピコート152、エピコート154 (以上、ジャパンエポキシレジン社製)、エピクロンN740、エピクロンN770 (以上、大日本インキ化学工業社製)、エポトートYDPN638 (東都化成社製)、DER431、DER438 (以上、ダウケミカル社製)、アラルダイトEPN1138(チバガイギー社製)(以上、フェノールノボラック型エポキシ樹脂)や、エピコート180 (ジャパンエポキシレジン社製)、エピクロンN660、エピクロンN670 (以上、大日本インキ化学工業社製)、エポトートYDCN701、エポトートYDCN702 (以上、東都化成社製)、アラルダイトECN1273、アラルダイトECN1280(チバガイギー社製)(以上、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)等が挙げられる。

5

10

一般式(2)または(3)で示されるノボラック型エポキシ樹脂の市販品の例としては、エピコート157S65、エピコート157S70(以上、ジャパンエポキシレジン社製)、N865(大日本インキ化学工業社製)等が挙げられる。

- 成分(A)のエポキシ当量は、好ましくは50~1,000g/eq、より好ましくは100~500g/eq、特に好ましくは100~300g/eqである。該数値が50g/eq未満では、硬化収縮が大きくなり、導波路の特性上好ましくない。該数値が1,000g/eqを超えると、十分な耐熱性が得られず、信頼性に問題が生ずるおそれがある。
- 20 なお、エポキシ当量とは、1g当量のエポキシ基を含む樹脂の質量を意味する。エポキシ当量は、JIS K 7236に規定する「エポキシ樹脂のエポキシ当量試験方法」によって算出することができる。

本発明の樹脂組成物中の成分(A)の配合割合は、好ましくは10~9 9.9質量%、より好ましくは10~90質量%、特に好ましくは15~ 25 80質量%である。該値が10質量%未満では、耐熱性や長期信頼性など の導波路に必要な特性が両立できない場合がある。該値が99.9質量% を超えると、成分(B)の光酸発生剤の配合割合が小さくなるので、その結果、組成物の硬化速度及び硬化度が小さくなり、十分な耐熱性が得られないことがある。

5 [成分(B)]

本発明の樹脂組成物を構成する成分(B)は、光酸発生剤である。

光酸発生剤は、光を受けることによりルイス酸を放出する光カチオン重合開始剤である。

光酸発生剤の例として、例えば、下記一般式(4)で表される構造を有 10 するオニウム塩が挙げられる。このオニウム塩は、400nm未満に実質 的な光吸収波長を有する。

「R⁶ a R⁷ b R⁸ c R⁹ d Z] + m [MX_{n+m}] - m (4) (式中、カチオンはオニウムイオンであり、ZはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、ClまたはN≡Nを示し、R⁶、R⁷、

15 R⁸ およびR⁹ は、互いに同一または異なる有機基を示す。a、b、cおよびdは、それぞれ0~3の整数であって、(a+b+c+d)はZの価数に等しい。Mは、ハロゲン化物錯体[MX_{n+m}]の中心原子を構成する金属またはメタロイドを示し、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、A1、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Xは例えばF、C1、Br等のハロゲン原子であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。]

前記一般式(4)において、オニウムイオンの具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4ーメトキシジフェニルヨードニウム、ビス(4ーメチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4ーtertーブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム等のジアリールヨードニウムや、トリフェニルスルホニウム、ジフェニルー4ーチオフェノキ

シフェニルスルホニウム等のトリアリールスルホニウムや、ビス[4-(i)]フェニルスルホニオ) - フェニル[3]スルフィド、ビス[4-(i)](4-(2) - ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ) - フェニル[3]スルフィド、 η^5 - 2, 4-(シクロペンタジエニル) $[1, 2, 3, 4, 5, 6-\eta]$ - (メチルエチル)-ベンゼン[3] - 鉄 [3] - (メチルエチル)-ベンゼン[3] - 鉄が挙げられる。

5

10

15

20

25

前記一般式 (3) において、アニオン $[MX_{n+m}]$ の具体例としては、テトラフルオロボレート (BF $_4$ $^-$)、ヘキサフルオロホスフェート (PF $_6$ $^-$)、ヘキサフルオロアンチモネート (SbF $_6$ $^-$)、ヘキサフルオロアルオロアルセネート (AsF $_6$ $^-$)、ヘキサクロロアンチモネート (SbC1 $_6$ $^-$) 等が挙げられる。

また、一般式 $[MX_n$ (OH) $^-$] で表されるアニオンを有するオニウム 塩を使用することができる。さらに、過塩素酸イオン(ClO4 $^-$)、トリフルオロメタンスルフォン酸イオン(CF₃SO₃ $^-$)、フルオロスルフォン酸イオン(FSO₃ $^-$)、トルエンスルフォン酸イオン、トリニトロベンゼンスルフォン酸アニオン、トリニトロトルエンスルフォン酸アニオン等 の他のアニオンを有するオニウム塩を使用することもできる。

本発明で好ましく用いられる光酸発生剤は、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等の芳香族オニウム塩等である。例えば特開昭50-151996号公報、特開昭50-158680号公報等に記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号公報、特開昭52-30899号公報、特開昭56-55420号公報、特開昭55-125105号公報等に記載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭50-158698号公報等に記載のVA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号公報、特開昭56-149402号公報、特開昭57-192429号公報等に記載のオキソスルホキソニウム塩、特開昭49-17040号公報等に記載の芳香族ジアゾニウム塩、米国特許第4,139,655号明

細書に記載のチオビリリウム塩等が好ましい。また、鉄/アレン錯体、ア ルミニウム錯体/光分解ケイ素化合物系開始剤等も挙げることができる。

光酸発生剤の市販品の例としては、アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-170、SP-172 (以上、旭電化工業社製)、UV

5 I-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990
(以上、ユニオンカーバイド社製)、Irgacure 261 (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製)、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064 (以上、日本曹達社製)、CD-1010、CD-1011、CD-1012 (以上、サートマー社製)、DTS-10

2、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103 (以上、みどり化学社製)、PCI-061T、PCI-062T、PCI-022T、PCI-022T (以上、日本化薬社製)等が挙げられる。

これらのうち、アデカオプトマーSP-170、SP-172、UVI
 15 -6970、UVI-6974、CD-1012、MPI-103は、樹脂組成物に高い光硬化感度を発現させることができることから特に好ましい。

光酸発生剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

20 なお、光酸発生剤による酸の発生を促進させるために、増感剤を併用してもよい。増感剤の例としては、ジヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシベンゼン、ヒドロキシアセトフェノン、ジヒドロキシジフェニルメタン等が挙げられる。

本発明の樹脂組成物中の成分(B)(光酸発生剤)の配合割合は、好まし 25 くは0.1~10質量%、より好ましくは0.1~5質量%、特に好まし くは0.5~3質量%である。該値が0.1質量%未満では、樹脂組成物 の硬化速度及び硬化度が小さくなり、十分な耐熱性が得られないことがある。該値が10質量%を超えると、長期信頼性に問題が生じたり、損失面で悪化したりすることがある。

5 [成分(C)]

成分(C)は、成分(A)以外の重合性モノマーであり、例えば、エポキシ系モノマーや、(メタ)アクリロイル基を有するモノマー等が挙げられる。

成分(C)を配合することによって、樹脂組成物の硬化前の粘度の調整 や、樹脂組成物の硬化後の屈折率の調整や、硬化速度の増大等を図ること ができる。ただし、成分(A)の種類によっては、成分(C)を配合しな くても所望の粘度、屈折率、硬化速度を確保することができる。

成分(C)の例としては、ブチルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、15 ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールトリグリシジルエーテル、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物ジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテルなどのエポキシ化合物や、3,4ーエポキシシクロヘキセニルメチルー3',4'ーエポキシシクロヘキセンカルボキシレート、εーカプロラクトン変性3,4ーエポキシシクロヘキセンカルボキレート、エポキシ化3ーシクロヘキセンー1,2ージカルボン酸ビス(3ーシクロヘキセニルメチル)修飾εーカプロラクトンなどのシクロヘキセンオキシド化合物や、フェニルオキセタン、キシレンジオキセタンなどのオキセタン化合物等が挙げられる。

25 本発明の樹脂組成物中の成分(C)の配合割合は、好ましくは0~89.9質量%、より好ましくは5~85質量%、特に好ましくは17~82質

量%である。

5

本発明においては、上述の成分以外にも各種添加剤として、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、着色剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤、離型剤等を必要に応じて配合することができる。

本発明の樹脂組成物は、前記各成分を常法により混合して製造すること

ができる。このようにして調製される本発明の樹脂組成物の粘度は、通常、
10 50~20,000cp/25℃、好ましくは100~10,000cp
/25℃、より好ましくは200~5,000cp/25℃である。該粘度が50cp/25℃未満では、目標とする膜厚が得られ難い上に、パターニング性が悪化することがある。該粘度が20,000cp/25℃を超えると、基板に樹脂組成物を塗布する際に、塗布ムラやうねりが生じたり、あるいはコア部の形成時に、パターニング性が悪化して目的とする形状が得られ難くなる。

本発明の樹脂組成物の硬化物の屈折率(n_D^{25})は、好ましくは 1.5 5以上である。なお、「屈折率(n_D^{25})」とは、 25 ℃でN a の輝線 5 8 9 n m の光を通過させたときの屈折率を意味する。

20 本発明の樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度は、好ましくは100℃、より好ましくは120℃以上である。なお、「ガラス転移温度」は、共振型動的粘弾性測定装置において振動周波数10Hzでの損失正接が最大値を示す温度によって定められる。

次に、本発明の樹脂組成物からなる光導波路の一例を説明する。第1図 25 は、本発明の光導波路形成用樹脂組成物を用いて作製された光導波路の一 例を示す断面図である。第1図中、光導波路1は、シリコンウエハ等の基 材(基板)2の上に形成されており、下部クラッド層3と、下部クラッド層3の上面の領域の一部に帯状に延びるコア部5と、コア部5の側方および上方を覆うように形成されている上部クラッド層4とから構成されている。コア部5は光の伝送路であり、下部クラッド層3および上部クラッド層4よりも屈折率が大きい材料によって形成されている。

「実施例]

5

以下、本発明を実験例に基いて説明する。

<感光性樹脂組成物の調製>

10 表 1 に示す配合量で各成分を仕込み、液温を 5 0 ~ 6 0 ℃に制御しなが ら 1 時間攪拌し、液状組成物を得た。なお、表 1 中、各成分の配合量の単 位は、質量部である。

<感光性樹脂組成物の評価>

1. 硬化性

15 「J-1」~「J-7」の各感光性樹脂組成物を、スピンコーターを用いてシリコン基板上に塗布し、波長365nm、照度30mW/cm²の紫外線をマスクアライナーにて照射し、紫外線硬化させた。30秒間の照射でタックフリーとなったものを◎、100秒間の照射でタックフリーとなったものを○とした。

20 2. ガラス転移温度

「J-1」~「J-7」の各感光性樹脂組成物を、アプリケーターを用いてガラス基板上に 60μ m厚になるように塗布して、樹脂組成物層を形成させた後、コンベア式UV照射装置を用いて、 $3.0J/cm^2$ の紫外線を照射し、硬化膜を得た。次いで、共振型動的粘弾性測定装置を用いて、

25 振動周波数 1 0 H z の振動を与えながら、この硬化膜の損失正接の温度依存性を測定した。得られた損失正接の最大値を示す温度をガラス転移温度

(Tg) とした。

3. 屈折率

「J-1」~「J-7」の各感光性樹脂組成物を、アプリケーターを用いてガラス基板上に60 μ m厚になるように塗布して、樹脂組成物層を形成させた後、コンベア式UV照射装置を用いて、3.0J/c m²の紫外線を照射し、硬化膜を得た。この硬化膜について、25 $\mathbb C$ でNaの輝線589nmの光を通過させたときの屈折率を、アッベ屈折計を用いて測定した。

結果を表1に示す。

10 [表1]

5

成分(A) エピコート152 100 60 70 30 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	樹脂	樹脂組成物	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	9.6	J-7
157S65 · </td <td>л</td> <td>- ピコート 152</td> <td>100</td> <td>09</td> <td>70</td> <td>30</td> <td>•</td> <td></td> <td></td>	л	- ピコート 152	100	09	70	30	•		
\$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc	٠,	ェピコート 157865	•	•	•	,	09	•	
$y \models^* \chi$. .		エピコート 828	•			•		09	•
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		DCP-A	•			•	,	,	09
$i \models `` \lor$ $.$ <th< td=""><td></td><td>VR77</td><td>•</td><td></td><td></td><td>•</td><td>•</td><td></td><td>30</td></th<>		VR77	•			•	•		30
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		N-t'=Nt'ugh'y	•	•		•	,	•	10
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		SP-172	1	•	-	Н	, mark	-	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		SP-170	•	1		,	,	•	,
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Irgcure369	•	•	,		•	٠	3
121P - 40 20 70 40 40 40		フ゜チルク゜リシン゜ルエーテル		•	10	,	•	,	
(Tg) 101 101 101 101 101 101 101 101 101		セロキサイト 2021P	,	40	20	70	40	40	,
(Tg) 170 >200 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0		質量部)	101	101	101	101	101	101	103
(Tg) 170 >200 150 >200 >200 200 200 1.57 1.55 1.57 1.54 1.55 1.55			0	0	0	0	0	0	0
1.57 1.55 1.57 1.54 1.55 1.55			170	>200	150	>200	>200	200	200
		率 (n D 35)	1.57	1.55	1.57	1.54	1.55	1.55	1.54

. エポキツワジン対數)0、ジャペンHポキツ ۷ アボキツ ポキシフジン牡戦) ; P - A] (共栄社化学7] (昭和萬分子製) イン 4 ・サく ر ا ا ا ا ا ا ا П H ー社製) 1, ーエポキシシク ナペン P-A 4 7 300 , 0 3 O ∞ ⋈ 4 U U すり 1 2~1 キツ当 ~ 19 4 √ 7 7 1 4 ᇇ ~ ∜ \checkmark # H 11 _ ~ 41 ₹ 曲 ∞ N <u>—</u> ന Ĺ ポキツ当事を少極語 --1 4 (キシ樹脂 (エポキシ当 1 1 インジアクリレート「ライトール系ピニルエステル)[7 2](値電化工業社製) 7 0](値電化工業社製) 7 0](値電化工業社製) 3 個 (チバケ ベカルスペシャンクロヘキセニルメチルーに共発製)) H ₩ 脂型 シッ よそぐ遊売 と、シングイン ハー・ラ米・ 7 2 1 († # 1 ら開始剤 (パキンシグロ) (水学・シングロ) (水学工業など) **₹** ₩ フェノールノボラック樹H 65: ビスフェノールA / レジン社験) ビスフェノール A 樹エポキロールートリックロデカン ステル樹脂(ビスフェノー ステル樹脂(ビスフェノー オカオプトマーSP-17: オカオプトマーSP-17: オカオプトマーSP-17: Н 6 + N 9 グロス .. # H .. W 2 5 2 ・・ア つ 0 H 22 ∞ 女・・ ア マ ロ イ 1 1 1 6 1 1 1 1 00 # пп П **₽** ► ピしRPPェロ ת ת A I S S < D H Н Н

<光導波路の作製>

調製した感光性樹脂組成物「J-1」~「J-7」を用いて、次のよう

に光導波路を作製した。

[実施例1]

1. 下部クラッド層の形成

シリコン基板上に感光性樹脂組成物「ELC2500(Clear)」(E LECTRO-LITE Corporation製 $n_D^{25}=1.51$ 5)をスピンコーターで塗布し、波長365nm、照度30mW/cm² の紫外線を30秒間照射し、紫外線硬化させることにより、厚さ50 μ m の下部クラッド層を形成した。

2. コア部の形成

10 次に、下部クラッド層の上に感光性樹脂組成物「J-1」をスピンコーターで塗布し、幅 50μ mのライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長365nm、照度 $30mW/cm^2$ の紫外線を30秒間照射して、直線状のパターンを放射線硬化させた。

次いで、紫外線硬化させた塗膜を有する基板を、アセトンからなる現像 15 液中に浸漬して、塗膜の未露光部を洗い流して、膜厚 5 0 μ m、幅 5 0 μ m の直線状のパターンを有するコア部を形成した。

3. 上部クラッド層の形成

20

コア部および下部クラッド層の上面に、感光性樹脂組成物「ELC25000(Clear)」をスピンコーターで塗布し、波長365nm、照度30mW/cm²の紫外線を30秒間照射し、紫外線硬化させることにより、コア部の上面を基準とした厚さが50 μ mである上部クラッド層を形成した。

[実施例2~5、比較例1~2]

下部クラッド層、コア部、上部クラッド層の各材料として表2に示した 25 組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、光導波路を形成した。

<光導波路の評価>

(1) 形状の精度

前記の方法で形成したコア部(高さ $50\mu m \times ライン幅<math>50\mu m$)の形状に関して、コア部の高さおよび幅が、ともに $50\pm 5\mu m$ の寸法精度で形成された場合を「〇」、 $50\pm 5\mu m$ の範囲外で形成された場合を「 \times 」とした。

(2) 導波路損失

5

10

光導波路の一端から波長850nmの光を入射させて、他端から出射する光量を測定した後、カットバック法により、単位長さ当たりの導波路損失を求めた。

(3) 耐熱性

導波路長20mmの直線導波路を作製し、初期挿入損失値を測定後、光 導波路を200℃のオーブン内で30分間加熱した。その後、光導波路を 取り出し、室温下で一定時間静置させ、再度、挿入損失値を測定した。加 15 熱後の挿入損失値の変化量が、初期値に対し1.0dBを超えるものを「×」、 1.0dB以下のものを「○」とした。

(4)長期信頼性

上記と同様に、初期挿入損失値を測定後、-40℃(30分)、85℃(30分)の繰り返しを冷熱衝撃試験機にて500回実施した。その後、光導20 波路を取り出し、室温下にて再度、挿入損失値を測定した。冷熱衝撃試験機に入れる前の挿入損失の値に対し、試験後の挿入損失値の変化量が1.0dBを超えるものを「×」、1.0dB以下のものを「○」とした。結果を表2に示す。

「表 2]

				実 施 例			比較例	8 例
		Ţ	2	က	4	ည	1	2
光導液路	下部クラッド層	ELC2500	ELC2500	ELC2500 ELC2500 ELC2500	ELC2500	ELC2500	ELC2500 ELC2500	ELC2500
の材萃	コア部	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	9-f	7.1
		ELC2500	ELC2500	ELC2500	ELC2500	ELC2500 ELC2500	ELC2500	ELC2500
	1	0	0	0	0	0	0	0
光導波路	導波路損失[d B / c m]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.35
华	同熟件	0	0	0	0	0	0	×
	舜	0	0	0	0	0	×	×

表1および表2より、本発明の樹脂組成物(実施例1~5)は、光導波路の形成材料として用いたときに、光導波路として適する屈折率を有し、かつ、パターニング性(形状の精度)、伝送特性(低い導波路損失)、耐熱

性(高温試験下での良好な伝送特性の維持)、長期信頼性(ヒートサイクル 試験下での良好な伝送特性の維持)に優れていることがわかる。

一方、比較例1では、成分(A)を含まないため、長期信頼性が劣る。 比較例2では、伝送特性(導波路損失)、耐熱性および長期信頼性が劣る。

請 求 の 範 囲

- 1. (A) ノボラック型エポキシ樹脂、および(B) 光酸発生剤を含有することを特徴とする光導波路形成用感光性樹脂組成物。
- 5 2. 前記成分(A)のエポキシ当量が50~1,000g/eqである 請求の範囲第1項に記載の光導波路形成用感光性樹脂組成物。
 - 3. 前記樹脂組成物の硬化物の屈折率 (n_D²⁵) が1.55以上である 請求の範囲第1項又は第2項に記載の光導波路形成用感光性樹脂組成物。
- 4. 前記樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が100℃以上である請 10 求の範囲第1項~第3項のいずれか1項に記載の光導波路形成用感光性樹 脂組成物。
 - 5. 前記成分(A)が、下記一般式(1)~(3)のいずれか:

$$CH_{2} \stackrel{\bigcirc{}}{\underset{R^{1}}{|}} CH_{2} \stackrel{\bigcirc{}}{\underset{R}{|}} CH_{2} \stackrel{\bigcirc{}}{\underset{R}{|}} (1)$$

15 (式中、 R^1 は水素原子または炭素数 $1\sim 1$ 2のアルキル基またはアラルキル基を表す。n は、 $0\sim 1$ 0の整数を表す。)

WO 2005/091027 23 PCT/JP2005/003418

$$H_3C$$
 CH_2
 R^2
 H_3C
 CC
 CH_3
 R^3
 R^3

(式中、 R^2 および R^3 は、各々独立して、水素原子または炭素数 $1\sim12$ のアルキル基またはアラルキル基を表す。nは、 $0\sim10$ の整数を表す。)

5

$$H_3C$$
 CH_2
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 CH_3

(式中、 R^4 および R^5 は、各々独立して、水素原子または炭素数 $1\sim 12$ 0 のアルキル基またはアラルキル基を表す。 n は、 $0\sim 10$ の整数を表す。)

で表されるノボラック型エポキシ樹脂である請求の範囲第1項~第4項のいずれか1項に記載の光導波路形成用感光性樹脂組成物。

6. 下部クラッド層と、コア部と、上部クラッド層とを含む光導波路に

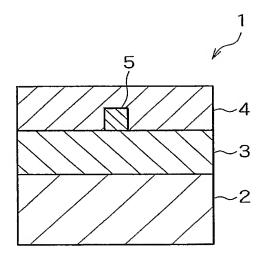
WO 2005/091027 24 PCT/JP2005/003418

おいて、前記下部クラッド層、前記コア部および前記上部クラッド層の少なくとも一つが、請求の範囲第1項~第5項のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする光導波路。

WO 2005/091027 PCT/JP2005/003418

1/1

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003418

		FC1/UF2	2003/003410
	CATION OF SUBJECT MATTER G02B6/12, C08G59/68		
According to Int	ernational Patent Classification (IPC) or to both national	l classification and IPC	
B. FIELDS SE			
Minimum docum Int.Cl ⁷	nentation searched (classification system followed by cla G02B6/12, C08G59/68	assification symbols)	
Jitsuyo Kokai Ji	itsuyo Shinan Koho 1971-2005 Ji	roku Jitsuyo Shinan Koho tsuyo Shinan Toroku Koho	1994-2005 1996-2005
Electronic data b	pase consulted during the international search (name of d	lata base and, where practicable, search to	erms used)
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.
х	JP 2003-177260 A (Showa Denko Kaisha), 27 June, 2003 (27.06.03), Par. Nos. [0034], [0041], [00 (Family: none)		1-6
Х	JP 2003-147045 A (Nippon Kaya 21 May, 2003 (21.05.03), Par. Nos. [0008], [0022] (Family: none)	yaku Co., Ltd.), 1-6	
Х	JP 2003-202438 A (JSR Corp.) 18 July, 2003 (18.07.03), Par. Nos. [0016], [0019], [00 (Family: none)		1-4,6
× Further do	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
* Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or prior date and not in conflict with the application but cited to understand		ation but cited to understand	
filing date	earlier application or patent but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventional filing date.		dered to involve an inventive
cited to esta special reaso	which may throw doubts on priority claim(s) or which is ablish the publication date of another citation or other on (as specified)	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive	claimed invention cannot be step when the document is
	ferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ublished prior to the international filing date but later than the claimed	combined with one or more other such being obvious to a person skilled in the "&" document member of the same patent in	e art
16 Marc	al completion of the international search ch, 2005 (16.03.05)	Date of mailing of the international sea 26 April, 2005 (26	
Name and mailir Japane:	ng address of the ISA/ se Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.		Telephone No.	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/003418

A JP 2003-195078 A (Toppan Frinting Co., Ltd.), 09 July, 2003 (09.07.03), Par. No. (10034] (Family: none)	Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
	A	JP 2003-195078 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 09 July, 2003 (09.07.03), Par. No. [0034]	1-6

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl' G02B6/12, C08G59/68 B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl' G02B6/12, C08G59/68 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 1971-2005年 日本国公開実用新案公報 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) 関連すると認められる文献 関連する 引用文献の カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 \mathbf{X} JP 2003-177260 A (昭和電工株式会社) 1 - 62003.06.27 段落34,41,42,67 (ファミリーなし) \mathbf{X} JP 2003-147045 A (日本化薬株式会社) 1 - 62003.05.21 段落8,22 (ファミリーなし) · □ パテントファミリーに関する別紙を参照。 区欄の続きにも文献が列挙されている。 * 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 文献(理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献 国際調査報告の発送日 26.4.2005 国際調査を完了した日 16.03.2005 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 2K 3103

髙 芳徳

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-202438 A (ジェイエスアール株式会社) 2003.07.18 段落16,19,35 (ファミリーなし)	1-4, 6
A	JP 2003-195078 A (凸版印刷株式会社) 2003.07.09 段落34 (ファミリーなし)	1-6
		. (